

·应用技术研究·

磷酸催化地沟油制备生物柴油的研究

钟 鸣^{1,2*}, 张秀兰³, 李玉玲³, 汪 玲³, 方林霞³, 曾小兰³

(1 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 2 信阳职业技术学院 机电化工系, 河南 信阳 464000;
3 信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘 要:研究了以磷酸为催化剂, 地沟油与甲醇发生酯交换反应制取生物柴油的反应条件对产物收率的影响. 通过正交实验得出了制备生物柴油的最佳条件: 反应温度为 70 °C, 醇油摩尔比为 30 : 1, 催化剂用量为原料油质量的 8%, 反应时间为 5 h. 在此条件下生物柴油的收率可达 85% 以上.

关键词:地沟油; 生物柴油; 酯交换反应; 磷酸催化

中图分类号: TQ648.9; U473.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2008)04-0570-03

Study on Biodiesel Produced from Waste Oils on H_3PO_4 Catalyst

ZHONG Ming^{1,2*}, ZHANG Xiu-lan³, LI Yu-ling³, WANG Ling³, FANG Lin-xia³, ZENG Xiao-lan³

(1 College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2 Xinyang Vocational and Technical College, Xinyang 464000, China;

3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Biodiesel was synthesized with waste oils and methanol in the presence of H_3PO_4 as catalyst. The reaction conditions were investigated with orthogonal experiment. The optimum conditions are obtained as follows: temperature 70 °C, the ratio of methanol to waste oils 30 : 1, the dosage of catalyst 8%, and reaction time 5 h. The yield of biodiesel reaches 85% under the optimized conditions.

Key words: waste oil; biodiesel; transesterification; phosphoric acid catalysis

0 引言

生物柴油是近年来引人关注的一种绿色油品,它是利用动植物油脂作为原料经酯交换反应制得的可再生、可降解的清洁能源. 目前,制取生物柴油的原料多种多样,欧盟主要用菜籽油,美国主要用大豆油,马来西亚主要用棕榈油^[1]. 根据我国人多地少的国情,选择原料时必须注意避免“与口竞争”. 以废弃食用油为原料,不仅能大幅度降低生产成本,而且可变废为宝. 目前,已出现了许多利用各种动植物油脂制取生物柴油的工艺技术,而采用酯交换法因其工艺简单、费用低、产品性质稳定等特点成为当今世界该行业的主流工艺. 酯交换法生产生物柴油的关键技术之一是反应催化剂的选择. 如用碱作催化剂,原料油中游离脂肪酸将与碱发生皂化反应而影响产率,因此制备前必须先除去油中游离脂肪酸. 特别是废弃食用油,由于油脂酸败等因素,其游离酸浓度一般都较高. 用两步法:即用酸为酯化剂先除去游离脂肪酸,然后再用碱催化酯交换反应制备生物柴油的工艺比较复杂. 直接用酸催化就可以省掉去除

游离脂肪酸的工艺环节,因而在工艺上比碱法和两步法更为简单. 文献报道过的酸催化剂有硫酸^[2]、 β -甲苯磺酸^[3],它们都能较好地催化酯交换反应,但考虑对 β -甲苯磺酸的成本及由浓硫酸引起的油脂氧化脱水、缩合等副反应的因素,本文用磷酸为催化剂催化地沟油与甲醇酯交换反应制取生物柴油,探讨反应条件对产物收率的影响.

1 实验部分

1.1 主要仪器

J1-1型定时电动搅拌器:江苏金坛市中仪器厂;SSY型电热恒温水浴锅:北京泰克仪器有限公司;SHZ-D(111)循环水式多用真空泵:巩义市英峪华玉仪器厂.

1.2 主要试剂

甲醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;地沟油(酸值为 60 mg/g):信阳师范学院第九食堂;磷酸:分析纯,天津市化学试剂三厂.

收稿日期:2008-03-07;修订日期:2008-05-20;*. 通讯联系人, E-mail: xycshq@163.com

基金项目:河南省科技攻关项目(0624240012)

作者简介:钟 鸣(1963-),女,河南信阳人,副教授,主要从事物理化学和生物化学研究工作.

1.3 生物柴油的制取

1.3.1 地沟油预处理

取一定量的地沟油放入 1 L 烧杯中,加热溶解过滤掉其中的固体残渣,向其中加入少量的膨润土吸附剂搅拌后放置 20 min,过滤,再加热水洗涤 3 次后将滤液蒸馏,蒸出水分即得酯交换反应所需的原料油。

1.3.2 酯交换反应

将预处理过的地沟油与甲醇按一定比例加入到 500 mL 的三口烧瓶中,接冷凝管。在搅拌的情况下逐滴加入一定量的催化剂磷酸,恒温反应,使甲醇回流。经预定的反应时间后,取出烧瓶降温、终止反应,将混合物倒入分液漏斗中,静置 1 h 后分液。上层油层主要是脂肪酸甲酯和少量甲醇,下层水层是过量的甲醇、磷酸及副产物甘油。油层用 70 ℃左右的少量热水洗涤 3 次后干燥即得到淡黄色的生物柴油。把水层蒸馏回收甲醇,同时得到甘油,用高碘酸钾法^[4]测定甘油含量(仲裁法),以甘油的收率计算生物柴油的收率。

1.3.3 酯交换反应工艺流程

实验工艺流程如图 1 所示。

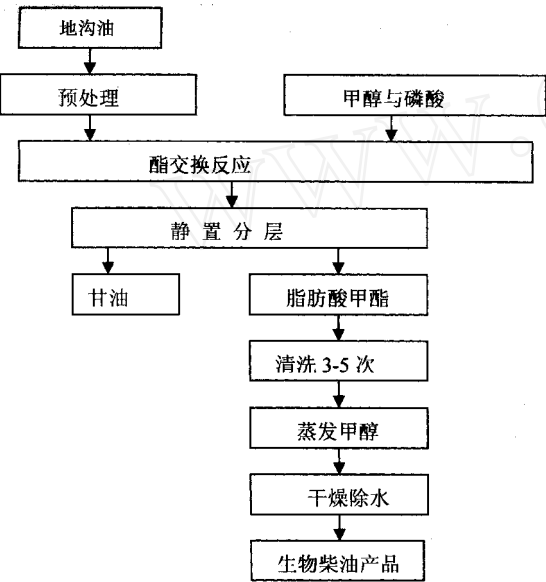


图 1 地沟油制取生物柴油实验工艺流程

Fig 1 The technological process of synthesizing biodiesel using waste oils

2 结果与讨论

2.1 实验水平设计

影响酯交换反应的因素主要有反应温度、反应物的醇油摩尔比(油以其中的甘油三酯计)、催化剂的用量(占原料油的质量分数)和反应时间。采用多因素正交实验法对酯交换反应的条件进行优化。各因素水平见表 1,实验结果见表 2。

表 1 反应因素水平表

Tab 1 The level table of reaction factors

水平	温度(A)	醇油比(B)	催化剂(C)	反应时间(D)
1	60 ℃	20 1	7%	4 h
2	70 ℃	30 1	8%	5 h
3	80 ℃	40 1	9%	6 h

表 2 磷酸催化地沟油酯交换正交实验

Tab 2 Orthodoxy experiment of H₃PO₄ catalyze transesterification

实验号	反应温度/℃	醇油比	催化剂/%	反应时间/h	产率/%
1	60	20 1	7	4	75.0
2	60	30 1	8	5	78.0
3	60	40 1	9	6	86.5
4	70	20 1	8	6	80.5
5	70	30 1	9	4	82.5
6	70	40 1	7	5	81.5
7	80	20 1	9	5	77.5
8	80	30 1	7	6	81.5
9	80	40 1	8	4	79.0
K _{1j}	79.8	77.7	79.0	78.7	
K _{2j}	81.2	80.3	79.2	78.8	
K _{3j}	79.2	82.2	82.0	82.7	
M _{ax}	81.2	82.2	82.0	82.7	
M _{in}	79.2	77.7	79.0	78.7	
R _j	2.0	4.5	3.0	4.0	

从表 2 可看出,实验所研究 4 种因素中,醇油摩尔比对产率影响最大。其次是反应时间、催化剂用量,最后是反应温度的影响。

2.3 主要因素对产率的影响

2.3.1 醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

当催化剂用量为原料油的 8%,反应温度为 70 ℃,反应时间为 5 h 的条件下,甲醇与废油酯的摩尔比对生物柴油产率的影响见图 2。

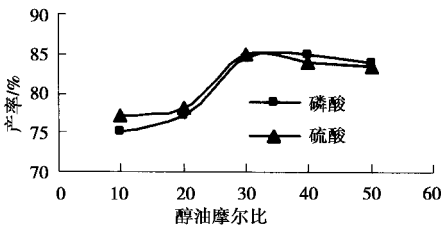


图 2 醇油摩尔比对生物柴油产率的影响

Fig 2 Effect of n(methanol)/n(oil) on biodiesel yield

由图 2 可见:醇油比低于 30 1 时,随着醇油比的增大,生物柴油产率逐渐增加。当醇油摩尔比达到 30 1 时,生物柴油产率增加到最大值 85%。超过 30 1 后产率略有降低。根据化学平衡原理,采用过量的甲醇可以推动反应向正向进行从而增大产率,但甲醇量增大会导致成本的增加,而且还会给产物的分离提纯增加难度。因此在实际操作中,醇油比为 30 1 较为合适。从图 2 也可看出:硫酸和磷酸做催化剂的结果基本相同。

2.3.2 催化剂用量对产率的影响

在醇油比 30:1, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 5 h 的条件下催化剂用量对生物柴油产率的影响见图 3.

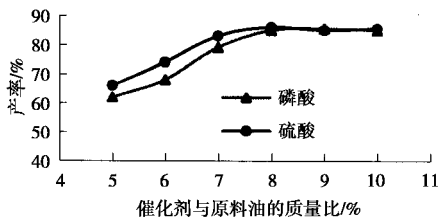


图 3 催化剂用量对生物柴油产率的影响

Fig 3 Effect of catalyst addition on biodiesel yield

由图 3 可见:随着催化剂用量的增加,生物柴油产率逐渐增加,当催化剂用量达到原料油的 8% 时,产率达到最大值.超过 8% 后,产率略有下降.因为该反应是在酸催化下进行的 S_N2 亲核取代反应,适量的酸能加快反应的进行,提高产率.但酸量过高会增加环境的极性而不利于反应的进行.因此催化剂 H_3PO_4 的用量为原料油的 8% 即可.由图 3 还可以看出:因为硫酸酸性比磷酸强,所以反应开始时硫酸催化的反应产率稍高一些,但最终结果差别不大.

2.3.4 反应温度对产率的影响

在醇油比 30:1, 催化剂用量为原料油 8%, 反应时间为 5 h 的条件下,反应温度对生物柴油产率的影响见图 4.

由图 4 可见:反应温度为 70 °C 以下时,生物柴油产率随着温度的升高逐渐增加,温度在 70~80 °C 范围内产率基本不变,温度超过 80 °C 后产率开始下降.这是由于酸催化酯交换反应是可逆反应,温度升高,一方面能降低相分离度、增大速率常数,从而使酯交换反应的活性增强、产物收率增加.另一方面,当温度超过了甲醇的沸点 (64.7 °C) 后,又会使反应系统中的甲醇挥发至气相中,使液相中甲醇浓度降低,导致反应产率下降^[5].但由于该反应体系中醇油比较大 (是理论值的 10 倍),因此由温度偏高 (反应 - 沸点 < 10 °C) 引起的甲醇挥发对产率的影响不大,所以选取比沸点稍高的温度 70 °C 为最佳反应温度.

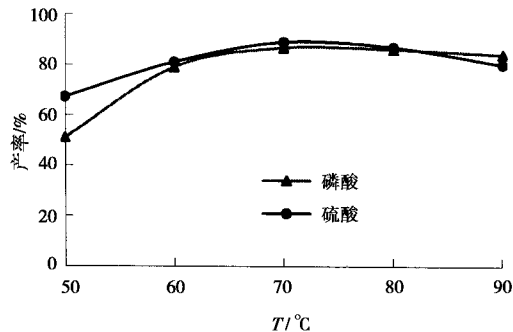


图 4 温度对生物柴油产率的影响

Fig 4 Effect of reaction temperature on biodiesel yield

2.3.2 反应时间对产率的影响

在醇油比 30:1, 催化剂用量为原料油的 8%, 反应温度为 70 °C 的条件下,反应时间对生物柴油产率的影响见图 5.

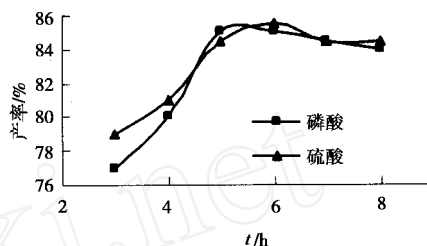


图 5 反应时间对生物柴油产率的影响

Fig 5 Effect of reaction time on biodiesel yield

由图 5 可见:随着反应时间的增加,产率逐渐增加.当反应进行到 5 h 时,如继续延长反应时间其反应产率变化不大,此时反应已达平衡状态.因此选取 5 h 为最佳反应时间.

3 结论

磷酸作为一种均相酸性催化剂,对地沟油与甲醇为原料的酯交换反应有良好的催化活性.其最佳反应条件为:当醇油摩尔比 30:1、反应温度 70 °C、催化剂用量为原料油的 8%、反应时间为 5 h 时,生物柴油的产率达 85% 以上.

参考文献:

- [1] 葛蕴珊,李 晓. 餐饮废油制生物柴油的排放特性 [J]. 北京理工大学学报, 2004 (4): 290-293.
- [2] 陈 安,余 明. 利用地沟油开发生物柴油 [J]. 中国油脂, 2007, 32 (5): 40-41.
- [3] 杨 丽,朱金华,文庆珍. 酸催化制备生物柴油的研究概况及发展 [J]. 化工技术与开发, 2007, 36 (2): 33-34.
- [4] 朱元保. 化工环境保护设计手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [5] 曹书勤,钟 鸣,石君辉. 负载型固体碱催化制备生物柴油的研究 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版, 2007, 20 (3): 331-334.

责任编辑: 张建安